

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-018296

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

C04B 35/10

(21)Application number : 2002-173527

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
KUROSAKI HARIMA CORP

(22)Date of filing : 14.06.2002

(72)Inventor : UNNO HIROTO  
KOSUGI NOBUTADA  
SUGAWARA JUN

## (54) ALUMINA-BASE SINTERED COMPACT AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alumina-base sintered compact whose volume resistivity is 100-104  $\Omega$ cm without degrading its excellent characteristics and without being contaminated with impurities of a large quantity of additives.

SOLUTION: This alumina-base sintered compact consists of the titanium oxide of 0.1-1.0 mass% in terms of TiO<sub>2</sub> and essentially alumina as the balance, contains  $\leq 2$  volume% crystal of the compound oxide of titanium and aluminum and has 100-104  $\Omega$ cm volume resistivity. In other words, the very low volume resistivity of 100-104  $\Omega$ cm can be realized by incorporating an extremely small amount of the titanium oxide being 0.1 to 1.0 mass% in alumina. The sintered compact without degrading its original excellent characteristics and without being contaminated with impurities of a large quantity of additives can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18296

(P2004-18296A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C04B 35/10F1  
C04B 35/10

Z

テーマコード(参考)  
4G030

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-173527(P2002-173527)  
(22) 出願日 平成14年6月14日(2002.6.14)(71) 出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
(71) 出願人 000170716  
黒崎播磨株式会社  
福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号  
(74) 代理人 100107892  
弁理士 内藤 俊太  
(74) 代理人 100105441  
弁理士 田中 久喬  
(72) 発明者 海野 裕人  
東京都千代田区大手町2-6-3 新日本  
製鐵株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ質焼結体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 アルミナ質焼結体の優れた特性を低下させることなく、かつ多量の添加物による不純物汚染がない、体積固有抵抗率が $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ のアルミナ質焼結体を得る。

【解決手段】 チタン酸化物を $\text{TiO}_2$ 換算で0.1～1.0質量%含み、残部が実質的にアルミナからなる焼結体において、前記チタン酸化物が $\text{TiO}_2$ 及びアルミナとの複合酸化物の結晶としての存在量が2体積%以下であることにより、体積固有抵抗率が $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ であるアルミナ質焼結体を得ることを特徴とする。すなわち、本発明は、0.1～1.0質量%という極めて少ないチタン酸化物の含有量により、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ という非常に低い体積固有抵抗率を実現し、しかもアルミナ質焼結体本来の優れた機械的特性の劣化がなく、かつ多量の添加物による不純物汚染が全くないアルミナ質焼結体を提供できる。

【選択図】 なし

FP04-0198

0040-TD

04.11.22

SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタン酸化物を  $\text{TiO}_2$  換算で 0.1 ~ 1.0 質量% 含み、残部が実質的にアルミナからなる焼結体において、体積固有抵抗率が  $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$  であることを特徴とするアルミナ質焼結体。

## 【請求項 2】

前記チタン酸化物は、 $\text{TiO}_2$  及びアルミナとの複合酸化物の結晶としての存在量が 2.0 体積% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルミナ質焼結体。

## 【請求項 3】

炭素を C 換算で 1.2 質量% 以下含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルミナ質焼結体。

10

## 【請求項 4】

焼結助剤として  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  の一種又は二種以上を 1 質量% 以下含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のアルミナ質焼結体。

## 【請求項 5】

前記焼結体が、密度  $3.75 \text{g/cm}^3$  以上、見掛け気孔率 0.2 % 以下、ヤング率 300 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 及至 4 のいずれかに記載のアルミナ質焼結体。

## 【請求項 6】

前記焼結体に、 $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{ZrCN}$  の少なくとも一種の結晶粒を 5 質量% 以下含むことを特徴とする請求項 1 及至 5 のいずれかに記載のアルミナ質焼結体。

20

## 【請求項 7】

アルミナの粉末に、酸化チタンの粉末を  $\text{TiO}_2$  換算で 0.1 ~ 1.0 質量%、炭素源を C 換算で 1.2 質量% 以下になるように添加した混合粉末を焼成し、その焼結体の体積固有抵抗率が  $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$  であることを特徴とするアルミナ質焼結体の製造方法。

## 【請求項 8】

最終焼結前に、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$  の温度で 1 時間以上熱処理を行うことを特徴とする請求項 7 に記載のアルミナ質焼結体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記焼成が、非酸化性雰囲気又は真空中からなることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のアルミナ質焼結体の製造方法。

30

## 【請求項 10】

前記焼成が、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$  の温度で行われることを特徴とする請求項 7 及至 9 のいずれかに記載のアルミナ質焼結体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記焼成が、常圧焼成、ガス圧焼成、ホットプレス焼成、HIP 焼成の何れか、または、それらを組み合わせてなることを特徴とする請求項 7 及至 10 のいずれかに記載のアルミナ質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子ビームを利用する描画装置、計測装置、加工装置に用いられる静電気拡散性を有し、また誘導起電力による磁場発生が少ないアルミナ質焼結体及びその製造方法に関する。また本発明は、半導体製造設備や記録再生装置等に用いられる静電防止部材として適用可能なアルミナ質焼結体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来から、アルミナ質焼結体は優れた機械的特性を有し、体積固有抵抗率は  $10^{12} \Omega \text{cm}$  以上と絶縁性が良く、その上、製造コストも安価であるため、半導体露光装置や液晶露

50

光装置などの描画装置、コンピューターの電子部品などに広く使用されている。

【0003】

ところが、絶縁性が良いという反面、このアルミナ質焼結体を、電子ビームを利用する装置に使用した場合には、アルミナ質焼結体への電荷の蓄積により電子ビーム位置が変動するという問題がある。また、電子ビームを利用する装置に金属材料等の体積固有抵抗率が低い材料を使用した場合には、発生した電荷がすぐにリークされるためリーク電流が発生し、それに伴う外乱磁界により電子ビーム軌道が変動するという問題がある。さらに、可動部材が磁界中を移動した場合には、誘導起電力による渦電流の発生に伴い外乱磁界を生じるため、電子ビーム軌道が悪影響を受けるという問題がある。

【0004】

上記問題を解決するためには、体積固有抵抗率が $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度である部材を使用する必要がある。この程度の体積固有抵抗率であると帯電した電荷は微弱なリーク電流として徐々に除荷されるようになり、また可動部材の移動による渦電流の発生が抑制されるため、電子ビーム軌道に影響を与えなくなる。

【0005】

このため、アルミナ質焼結体等の絶縁性セラミックスの表面にメッキ等で薄い導電層をコーティングした部材が使用される場合がある。しかし、このコーティング膜は加工中や使用中に膜剥がれを起こすことが多く、さらにコーティング費用が高いという問題がある。

【0006】

このため、焼結体全体の体積固有抵抗率が $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度であることが求められる。この点から、電子ビームを利用する装置に適当である材料としてSiC焼結体が挙げられる。このSiC焼結体の体積固有抵抗率は、製法により $10^0 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲のものを得ることができる。しかしながら、いずれのSiC焼結体の焼結温度も酸化物系セラミックスの焼結温度に比べて非常に高く、また加工が困難であることから、製造コストが高価であり経済的ではないという問題がある。

【0007】

そこで、優れた機械的特性を有すると共に、製造コストが安価であるアルミナ質焼結体に、種々の導電性付与剤を含有せしめて、アルミナ質焼結体自体の体積固有抵抗率を低下させる手法が試みられている。

【0008】

例えば、導電性付与剤として金属を添加する方法がある。この方法によれば、確かに体積固有抵抗率を下げることはできるが、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ の領域に制御することは困難である。また導電性付与剤の添加に伴い、アルミナ質焼結体本来の高い機械的強度や優れた精密加工性が著しく劣化してしまう。

【0009】

また、導電性付与剤として遷移金属炭化物を用いる方法がある。しかし、この遷移金属炭化物を酸化物に添加した場合、その添加量の増加に伴い、ある添加量で急激に抵抗率が低下するため、 $10^{-1} \Omega \text{cm}$ 以下の導電性セラミックスを得ることはできても、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ の領域に制御することは困難である。

【0010】

またこの他に、アルミナに酸化チタンを20～50質量%添加して焼結し、体積固有抵抗率を $10^4 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ に減少させる方法がある。ところが、このような多量の酸化チタンを添加しても、 $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗率を得ることはできず、さらに多量の酸化チタンの添加は焼結不足による気孔率の増加を生じ、機械的特性の大幅な劣化を引き起こしてしまう。また、多量の添加物からの不純物汚染も問題となるため、電子ビームを利用する装置等の用途には不适当である。

【0011】

この酸化チタンの添加による機械的強度と精密加工性の劣化の程度を低減するための手段が特開平7-149560号公報に開示されている。これによると、添加する酸化チタンとして針状のものを従前よりも少ない5～25質量%程度使用し、大気雰囲気中で焼成す

10

20

30

40

50

ることで、アルミナ質焼結体本来の優れた特性を低下させることなく、体積固有抵抗率が低下させることができるというものである。しかしながら、この方法では体積固有抵抗率が  $10^4 \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$  の範囲の焼結体しか得られず、 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  以下の焼結体を得ることはできない。さらにこのような針状の酸化チタンは高価な上に、針状であるため酸化チタン同士の連結が多くなり、亀裂の発生源となりやすいため機械的強度を劣化させる原因となる。

#### 【0012】

また、特開2001-19536公報によると、球状のチタン酸化物を3~50体積%程度添加し、還元雰囲気中で焼成することで、添加した酸化チタンの一部が化学量論組成よりも酸素量が少ないアルミニウムとの複合酸化物を形成するため、少ないチタン酸化物の存在で抵抗率を  $10^2 \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$  に低下させ、かつ酸化チタンの存在による機械的強度の劣化を抑制できるというものである。この方法によると、確かに焼結体の機械的強度は改善されるようであるが、 $10^2 \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$  の体積固有抵抗率を得るためには3~50体積%もの多量のチタン酸化物を添加する必要がある、少ないチタン酸化物の添加により体積固有抵抗率を低下させているとはいえない。さらに、実施例によると、 $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  以下の体積固有抵抗率を得るためには、チタン酸化物を30体積%も添加する必要がある、多量のチタン酸化物の添加による焼結不足のため、得られた焼結体の気孔率が2%以上と非常に高くなっている。このような気孔率の高い材料では、その表面に多くの気体を吸着してしまうため、電子ビームを利用する装置のように部材が真空中で使用される場合には、容器内の真空度が低下するという問題が生じてしまう。さらに、多量の添加物からの不純物汚染も問題となるため、電子ビームを利用する装置等の用途には不適當である。この方法と本発明の方法は、アルミナにチタン酸化物を添加することで  $10^2 \Omega \text{ cm}$  程度の体積固有抵抗率を有する焼結体得られるという点において類似ではあるが、後述する理由により両者は全く異なる発明である。

#### 【0013】

また、主成分のアルミナに、酸化チタンを0.1~0.5質量%、TiC及び／又はTi(CN)を0.2~10質量%添加し、還元雰囲気中で焼成することで、高剛性の黒色アルミナを得る製造方法が筆者らにより特開平4-50161に開示されている。ところが、特開平4-50161に開示されている配合では、比較例3に示したように、炭素添加による還元促進効果が得られないために、優れた機械的特性を有した黒色アルミナを得ることはできるが、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}$  の体積固有抵抗率を有するアルミナ質焼結体は得られないことが分かっている。

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、アルミナ質焼結体の優れた特性を低下させることなく、かつ多量の添加物による不純物汚染がない、体積固有抵抗率が  $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}$  のアルミナ質焼結体を得ることにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、チタン酸化物をTiO<sub>2</sub>換算で0.1~1.0質量%含み、残部が実質的にアルミナからなる焼結体において、体積固有抵抗率が  $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}$  であるアルミナ質焼結体を得ることを特徴とする。すなわち、本発明は、0.1~1.0質量%という極めて少ないチタン酸化物の含有量により、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}$  という非常に低い体積固有抵抗率を実現し、しかもアルミナ質焼結体本来の優れた機械的特性の劣化がなく、かつ多量の添加物による不純物汚染が全くないアルミナ質焼結体を提供できるものである。

#### 【0016】

本発明のアルミナ質焼結体は、チタン酸化物を含有せしめて非酸化性雰囲気又は真空中で焼成することにより、体積固有抵抗率が低下する。このチタン酸化物は非酸化性雰囲気又は真空中で焼成することにより、Ti<sup>4+</sup>の一部がTi<sup>3+</sup>に還元され、このTi<sup>3+</sup>がアルミナのAl<sup>3+</sup>サイトに置換固溶することでアルミナ粒子自体の体積固有抵抗率を低

10

20

30

40

50

下させる事ができると考えられる。よって、チタンの含有量が $TiO_2$ 換算で0.1質量%より少ないとこの効果が少なく、体積固有抵抗率は高くなる。また、チタン酸化物は焼結助剤としての効果もあるため、少量のチタン酸化物を含有させることにより、より緻密な焼結体が得られ機械的特性も向上する。

#### 【0017】

また、本発明のアルミナ質焼結体は炭素を分散含有することにより、体積固有抵抗率の低下が効率的に進行する。この炭素は $Ti^{4+}$ の $Ti^{3+}$ への還元をより促進するため、焼結体の体積固有抵抗率をより低下させるものと考えられる。このため、炭素の含有量が増加するに従い焼結体の体積固有抵抗率は減少する。しかしながら、その含有量が多すぎるとその焼結阻害により、焼結体の気孔率が増加するため、焼結体密度及び機械的強度は低下し、アルミナ質焼結体本来の優れた機械的特性の劣化を引き起こす。このことより焼結体密度 $3.75 g/cm^3$ 以上、見掛け気孔率0.2%以下、ヤング率300GPa以上であるアルミナ質焼結体を得るためには、炭素の含有量がC換算で1.2質量%以下であることが必要である。さらには、総量中、0.4質量%から0.8質量%であることが好ましい。ここで、炭素の原料としては、その分散性の点からカーボンブラックが好ましいが、グラファイト粉末、ピッチ、樹脂バインダーなど焼成後に炭素として存在するものであれば如何なるものでも良い。

#### 【0018】

また、本発明のアルミナ質焼結体の場合、チタン酸化物の含有量が $TiO_2$ 換算で1.0質量%よりも多いと、焼結体の体積固有抵抗率が急激に高くなる。この理由については明確ではないが、チタン酸化物の含有量がアルミナへの固溶量よりも大幅に多いと、過剰に存在するチタン酸化物により添加した炭素が消費されるため、 $Ti^{4+}$ の $Ti^{3+}$ への還元が十分に進行せず抵抗率が高くなるものと考えられる。実際にX線回折により得られるデータを解析した結果、アルミナの $Al^{3+}$ サイトに置換固溶していない添加したチタン酸化物の一部は、分散含有する炭素との反応により $TiC$ 結晶を形成していることが認められた。特開2001-19536公報の発明では、添加したチタン酸化物がアルミナとの複合酸化物を形成し、その複合酸化物の酸素量が化学等量よりも少なければ、少ないほど導電性を示し、さらに前記複合酸化物の含有量が3体積%よりも小さいと体積固有抵抗率が $10^8 \Omega cm$ よりも高くなり半導性を示さないとしている。これに対し、本発明のアルミナ質焼結体では、炭素を分散含有することによる強還元雰囲気のため、アルミナに固溶していない添加したチタン酸化物は、 $TiO_2$ 及びアルミナとの複合酸化物の結晶として存在するよりも $TiC$ 結晶として存在しやすい。ここで、前記アルミナとの複合酸化物とは、 $Ti$ がアルミナの $Al^{3+}$ サイトに置換固溶した $(Al, Ti)_2O_3$ を除く、 $Al_2TiO_5$ 結晶及び $Al_2TiO_5$ の不定比化合物結晶である。また、本発明のアルミナ質焼結体において、炭素の分散含有量が少なく還元雰囲気が弱い場合、添加したチタン酸化物のすべてがアルミナとの複合酸化物結晶を形成したとしても、その存在は、総量中、2体積%以下となる。これらのことより、特開2001-19536公報の発明と本発明とは全く異なる発明であるといえる。さらには、前記焼結体中に、2体積%よりも多い $TiO_2$ およびアルミナとの複合酸化物の結晶が存在すると、焼結体の気孔率が急激に上昇し、アルミナ本来の優れた機械的特性が劣化してしまう。これらのことから、チタン酸化物の含有量は、総量中、0.1質量%から1.0質量%であることが必要である。さらには、総量中、0.2質量%から0.8質量%であることが好ましい。従って、残存する $TiO_2$ 及びアルミナとの複合酸化物の結晶としての存在量は必然的に2体積%以下であることが必要で、総量中、0.1体積%以下であることが好ましい。

#### 【0019】

また焼結体中に $TiC$ 、 $TiN$ 、 $TiCN$ 、 $ZrC$ 、 $ZrN$ 、 $ZrCN$ の少なくとも1種を含有せしめると、焼結体が黒色を呈する特性を利用し、その含有量を調整することで焼結体の色調を制御することが出来る。しかしながら、これら含有量が多すぎると、アルミナ質焼結体本来の優れた機械的特性が劣化するため、 $TiC$ 、 $TiN$ 、 $TiCN$ 、 $ZrC$ 、 $ZrN$ 、 $ZrCN$ の含有量は、総量中、5質量%以下とすることが好ましい。

## 【0020】

さらに低い気孔率が必要な場合には、その特性に悪影響を与えない $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ などの焼結助剤中の少なくとも1種を、全量に対し、1質量%以下添加することができる。この添加量が1質量%以上であると、多量のガラス成分のため、アルミナ質焼結体の体積固有抵抗率が高くなり、機械的特性の劣化も引き起こしてしまう。

## 【0021】

また、本発明のアルミナ質焼結体は、アルミナの粉末に、酸化チタンの粉末を $TiO_2$ 換算で0.1~1.0質量%、炭素源をC換算で1.2質量%以下になるように添加した混合粉末を焼成することによって、優れた機械的特性を有した体積固有抵抗率が $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ である焼結体を得られる。

10

## 【0022】

これらの出発原料としては、純度99%以上、平均粒径 $2.0 \mu m$ 以下、好ましくは平均粒径 $1.0 \mu m$ 以下のアルミナ粉末、平均粒径 $5 \mu m$ 以下、好ましくは平均粒径 $2 \mu m$ 以下の酸化チタン粉末を用いるのが好ましい。また炭素源としては、カーボンブラック、グラファイト粉末、ピッチ、有機樹脂バインダー等が使用できるが、分散性の点から平均粒径 $0.1 \mu m$ 以下のカーボンブラックを用いるのが好ましい。

## 【0023】

また、この出発原料粉末の成形法としては、通常の金型プレス、CIP、シート成形など通常の成形法を用いることができる。

## 【0024】

また成形体の焼結が完了する前に、 $1000 \sim 1200^\circ C$ の温度で1~20時間程度保持することが好ましい。この温度範囲ではアルミナ焼結体は焼結収縮を開始していないが、収縮の起こる温度範囲で還元反応によるガスが発生すると、焼結を阻害し、焼結体中に気孔が残存しやすくなる。そこで焼結収縮と還元反応によるガスの発生が同時に起こらない上記温度範囲で熱処理を施すことにより、ガスの発生を伴う還元反応を完結させる事ができるため、より緻密な焼結体を得ることができると共に、酸化チタンと炭素の含有量に応じた低い体積固有抵抗率を有する焼結体を安定的に得ることができる。

20

## 【0025】

焼結は非酸化性雰囲気又は真空中で行うことが望ましく、非酸化性雰囲気としては、 $H_2$ 、 $Ar$ 、 $N_2$ 、カーボンヒーター、カーボン容器など還元源を有する雰囲気、またはその組み合わせを用いることができ、その非酸化性雰囲気中で焼結温度 $1500 \sim 1800^\circ C$ に1~10時間程度保持する。この非酸化性雰囲気はアルミナ中へのチタン酸化物成分の固溶を引き起こし、その結果アルミナ粒子自体も導電性を生じる。この焼成温度が $1500^\circ C$ よりも低いと、アルミナ中へのチタン酸化物の固溶が十分に起こらないため、アルミナ質焼結体の体積固有抵抗率が十分に低下せず、さらに焼結不足のため緻密な焼結体を得ることができない。また焼成温度が $1800^\circ C$ 以上であると、添加した低融点成分の反応により発泡現象が起きたり、アルミナの過焼成により緻密な焼結体を得ることができない。

30

## 【0026】

さらにより緻密な焼結体が必要な場合には、ガス圧焼成、ホットプレス焼成、HIP焼成を行うことができる。

40

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明の実施の形態を説明する。

## 【0028】

## 【実施例】

## (実施例1)

実施例1の出発原料として、純度99.99%、平均粒径 $0.2 \mu m$ のアルミナ粉末に、純度99.9%、平均粒径 $0.5 \mu m$ の酸化チタン粉末、平均粒径 $20 nm$ のカーボンブラック、及びグラファイト粉末、純度99.9%、平均粒径 $0.5 \mu m$ の $ZrN$ 粉末を

50

表 1 に示す組成になるように加え、樹脂ボールを充填した樹脂製ボールミルでエチルアルコールを溶媒として 8 時間混合した。このスラリーを乾燥させた後、乳鉢で解砕した。解砕した粉末を、金型でプレス成形した後、 $1.4 \text{ ton/cm}^2$  の圧力で CIP 成形した。この成形体を Ar ガス中で昇温し、圧力  $30 \text{ MPa}$ 、温度  $1700^\circ\text{C}$  で 1 時間ホットプレス焼成した。得られた焼結体の特性を表 1 に示す。

【0029】

同表に示すように、その結果、本発明の実施例 1 の場合は、アルミナ本来の優れた機械的特性を低下させることなく、低い体積固有抵抗率を有するアルミナ質焼結体を得られていることが分かる。

【0030】

【表 1】



| No. | 含有量(重量%)                  |                    |     |       |  | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>(Ωcm)    | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----|---------------------------|--------------------|-----|-------|--|----------------------------|------------|---------------------|---------------|---------------|
|     | Ti<br>TiO <sub>2</sub> 換算 | C                  |     | ZrN   |  |                            |            |                     |               |               |
|     |                           | 供給源                | C換算 | ZrN換算 |  |                            |            |                     |               |               |
| 1   | 0.8                       | カーボンプラック<br>グラーフィト | 1.0 | 3.0   |  | 3.94                       | 0.00       | 5.6×10 <sup>4</sup> | 350           | 440           |

## 【0031】

## (実施例2)

実施例2の出発原料として、純度99.9%、平均粒径0.5 $\mu$ mのアルミナ粉末に、純度99.5%、平均粒径が1.0 $\mu$ mの酸化チタン粉末、平均粒径20nmのカーボンプラック、有機樹脂バインダー、純度99.5%、平均粒径1.0 $\mu$ mのTi(CN)粉末を表2に示す組成になるように加え、アルミナボールを充填したアルミナポットミルで水を溶媒として24時間混合した。このスラリーを乾燥造粒し、静水圧1.4ton/cm<sup>2</sup>で成形した。得られた成形体をH<sub>2</sub>ガス中で昇温し、1200℃で5時間の熱処理を施した後、1750℃で4時間焼結した。得られた焼結体の特性を表2に示す。

## 【0032】

10

20

30

40

50

同表に示すように、その結果、本発明の実施例 2 の場合は、1200℃で 5 時間の熱処理を施したことにより、より緻密で、低い体積固有抵抗率を有するアルミナ質焼結体が得られていることが分かる。

【0033】

【表 2】

| No. | 含有量(重量%)                  |                  |        |          | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>( $\Omega$ cm) | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----|---------------------------|------------------|--------|----------|----------------------------|------------|---------------------------|---------------|---------------|
|     | Ti<br>TiO <sub>2</sub> 換算 | C<br>供給源         | Ti(CN) |          |                            |            |                           |               |               |
|     |                           |                  | C換算    | Ti(CN)換算 |                            |            |                           |               |               |
| 2   | 0.7                       | カーボンブラック<br>ポイント | 0.5    | 2.0      | 3.87                       | 0.01       | $4.5 \times 10^2$         | 330           | 400           |

【0034】

(実施例 3～19)

実施例 3～19 の出発原料として、純度 99.99%、平均粒径 0.2  $\mu$ m のアルミナ粉末に、純度 99.5% 以上で、平均粒径が 0.5  $\mu$ m 以下である各種成分と、炭素源として平均粒径 20 nm のカーボンブラック、またはグラファイト粉末、またはピッチ、また

10

20

30

40

50

は有機バインダーをを表3に示す組成になるように加え、アルミナボールを充填したアルミナポットミルで水を溶媒として22時間混合した。このスラリーを乾燥造粒し、静水圧  $1.4 \text{ t o n / c m}^2$  で成形した。この成形体を表3に示す焼成条件で4時間焼結した。また、複数の配合については、完全焼結前に  $1100^\circ\text{C}$  で5時間の熱処理を施した。得られた焼結体について焼結体密度、気孔率、体積固有抵抗率、ヤング率、曲げ強度の測定を行った。その結果を表4に示す。

【0035】

同表に示すように、その結果、本発明の実施例の場合は、アルミナ本来の優れた機械的特性を低下させることなく、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{ c m}$  の体積固有抵抗率を有するアルミナ質焼結体を得られていることが分かる。

10

【0036】

それに対して、比較例3, 15の場合は、高い焼結体密度が得られているものの、体積固有抵抗率が十分に低下していないことが分かる。また比較例8, 16では、過剰に添加した炭素による焼結阻害のため、焼結体に膨れが生じてしまった。さらに、比較例9, 12の場合は、得られた焼結体の体積固有抵抗率は十分に低下していないことが分かる。

【0037】

【表3】

| No. | 焼成条件                  |              |     | 含有量(重量%)               |                   |         |  |                                 |
|-----|-----------------------|--------------|-----|------------------------|-------------------|---------|--|---------------------------------|
|     | 焼結方法                  | 焼成温度<br>(°C) | 熱処理 | Ti                     | C                 |         | その他  |                                 |
|     |                       |              |     | TiO <sub>2</sub><br>換算 | 供給源               | C<br>換算 | 添加物X   | X<br>換算                         |
| 3*  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1700         | 無   | 0.8                    | —                 | —       | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 4   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1650         | 無   | 0.8                    | グラファイト            | 0.3     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 5   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1650         | 無   | 0.8                    | グラファイト<br>バインダ-   | 0.6     | TiC  | 3.0                             |
| 6   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670         | 無   | 0.8                    | グラファイト<br>バインダ-   | 0.9     | TiC  | 3.0                             |
| 7   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670         | 無   | 0.8                    | カーボンブラック          | 1.2     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 8*  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1700         | 無   | 0.8                    | カーボンブラック<br>バインダ- | 1.5     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 9*  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1550         | 無   | —                      | カーボンブラック<br>バインダ- | 0.6     | TiC<br>MgO   | 1.0<br>0.2                      |
| 10  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650         | 無   | 0.2                    | カーボンブラック          | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 11  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650         | 無   | 1.0                    | カーボンブラック          | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 12* | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650         | 無   | 1.5                    | カーボンブラック          | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 13  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670         | 有   | 0.2                    | グラファイト            | 0.9     | Zr(CN)   | 3.0                             |
| 14  | 常圧焼結(Ar)              | 1650         | 有   | 0.3                    | グラファイト<br>バインダ-   | 0.6     | TiC<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>SiO <sub>2</sub><br>MgO        | 2.5<br>0.2<br>0.1<br>0.2        |
| 15* | 常圧焼結(Ar)              | 1650         | 有   | 0.5                    | グラファイト<br>バインダ-   | 0.9     | TiC<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>SiO <sub>2</sub><br>CaO | 2.5<br>0.2<br>0.4<br>0.4<br>0.2 |
| 16* | 常圧焼結(真空)              | 1650         | 無   | 0.6                    | カーボンブラック          | 0.9     | Ti(CN)<br>ZrC  | 4.0<br>3.0                      |
| 17  | ホットプレス                | 1620         | 無   | 0.7                    | グラファイト<br>バインダ-   | 0.9     | Ti(CN)   | 1.5                             |
| 18  | ガス圧焼結                 | 1670         | 有   | 0.7                    | バインダ-             | 0.9     | —  | —                               |
| 19  | 常圧焼結<br>+HIP処理        | 1720         | 有   | 0.7                    | カーボンブラック          | 0.9     | —  | —                               |

\*は比較例

【 0 0 3 8 】

【 表 4 】

10

20

30

40

| No. | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>( $\Omega$ cm) | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----|----------------------------|------------|---------------------------|---------------|---------------|
| 3*  | 3.94                       | 0.00       | $2.1 \times 10^9$         | 390           | 440           |
| 4   | 3.91                       | 0.01       | $8.4 \times 10^4$         | 340           | 410           |
| 5   | 3.89                       | 0.03       | $8.4 \times 10^3$         | 330           | 400           |
| 6   | 3.86                       | 0.08       | $8.9 \times 10^2$         | 330           | 390           |
| 7   | 3.83                       | 0.17       | $5.2 \times 10^0$         | 310           | 380           |
| 8*  | 膨れ有り                       | —          | —                         | —             | —             |
| 9*  | 3.76                       | 0.23       | $8.1 \times 10^9$         | 300           | 300           |
| 10  | 3.88                       | 0.03       | $7.5 \times 10^3$         | 330           | 390           |
| 11  | 3.94                       | 0.12       | $2.3 \times 10^4$         | 330           | 410           |
| 12* | 3.83                       | 0.04       | $6.3 \times 10^8$         | 360           | 380           |
| 13  | 3.87                       | 0.02       | $2.3 \times 10^2$         | 330           | 390           |
| 14  | 3.91                       | 0.00       | $9.3 \times 10^4$         | 340           | 410           |
| 15* | 3.94                       | 0.00       | $1.3 \times 10^8$         | 290           | 280           |
| 16* | 膨れ有り                       | —          | —                         | —             | —             |
| 17  | 3.90                       | 0.00       | $6.3 \times 10^4$         | 350           | 430           |
| 18  | 3.88                       | 0.00       | $9.5 \times 10^3$         | 340           | 390           |
| 19  | 4.00                       | 0.00       | $7.5 \times 10^2$         | 350           | 420           |

\*は比較例

【0039】

【発明の効果】

本発明によって以下の効果を奏する。

1. 本発明のアルミナ質焼結体は、アルミナの優れた特性を何ら低下させることなく、 $10^0 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ の体積固有抵抗率を有するため、静電気拡散性を示し、また誘電起電力による磁場発生も少ない。
2. 製造のための格別の手段は必要なく、経済的に製造できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小杉 展正

東京都千代田区大手町 2-6-3 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 菅原 潤

福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社内

F ターム(参考) 4G030 AA07 AA08 AA12 AA16 AA36 AA37 AA45 AA49 AA60 AA67

BA02 CA01 GA04 GA05 GA17 GA22 GA24 GA28 GA29

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-018296

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/10

---

(21)Application number : 2002-173527

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
KUROSAKI HARIMA CORP

(22)Date of filing : 14.06.2002

(72)Inventor : UNNO HIROTO  
KOSUGI NOBUTADA  
SUGAWARA JUN

---

## (54) ALUMINA-BASE SINTERED COMPACT AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alumina-base sintered compact whose volume resistivity is 100-104  $\Omega$ cm without degrading its excellent characteristics and without being contaminated with impurities of a large quantity of additives.

SOLUTION: This alumina-base sintered compact consists of the titanium oxide of 0.1-1.0 mass% in terms of TiO<sub>2</sub> and essentially alumina as the balance, contains  $\leq 2$  volume% crystal of the compound oxide of titanium and aluminum and has 100-104  $\Omega$ cm volume resistivity. In other words, the very low volume resistivity of 100-104  $\Omega$ cm can be realized by incorporating an extremely small amount of the titanium oxide being 0.1 to 1.0 mass% in alumina. The sintered compact without degrading its original excellent characteristics and without being contaminated with impurities of a large quantity of additives can be obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The nature sintered compact of an alumina characterized by the rate of volume resistivity being 100-104-ohmcm in the sintered compact with which a titanate-acid ghost is 0.1-1.0 mass % Included by TiO<sub>2</sub> conversion, and the remainder consists of an alumina substantially

[Claim 2]

Said titanate-acid ghost is a nature sintered compact of an alumina according to claim 1 characterized by the abundance as a crystal of a multiple oxide with TiO<sub>2</sub> and an alumina being below 2.0 volume %.

[Claim 3]

The nature sintered compact of an alumina according to claim 1 or 2 characterized by including carbon below 1.2 mass % by C conversion

[Claim 4]

The nature sintered compact of an alumina according to claim 1 to 3 characterized by including a kind of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>, MgO and CaO, or two sorts or more below 1 mass % as sintering acid

[Claim 5]

The nature sintered compact of an alumina given in either of claim 1 \*\*\*\* 4 to which said sintered compact is characterized by being three or more consistency 3.75 g/cm, 0.2% or less of apparent porosity, and 300 or more GPa of Young's modulus

[Claim 6]

The nature sintered compact of an alumina given in either of claim 1 \*\*\*\* 5 characterized by including a kind of crystal grain of TiC, TiN, TiCN, ZrC and ZrN, and ZrCN in said sintered compact below 5 mass % at least

[Claim 7]

The manufacture approach of the nature sintered compact of an alumina which calcinates the mixed powder added to the powder of an alumina so that it might become 0.1 to 1.0 mass % about the powder of titanium oxide and might become below 1.2 mass % by C conversion about a carbon source by TiO<sub>2</sub> conversion, and is characterized by the rate of volume resistivity of the sintered compact being 100-104-ohmcm

[Claim 8]

The manufacture approach of the nature sintered compact of an alumina according to claim 7 characterized by performing heat treatment at the temperature of 1000-1200 degrees C before the last sintering for 1 hour or more

[Claim 9]

The manufacture approach of the nature sintered compact of an alumina according to claim 7 or 8 that said baking is characterized by becoming out of a non-oxidizing atmosphere or a vacuum

[Claim 10]

The manufacture approach of the nature sintered compact of an alumina given in either of claim 7 \*\*\*\* 9 characterized by performing said baking at the temperature of 1500-1800 degrees C

[Claim 11]

The manufacture approach of the nature sintered compact of an alumina given in either of claim 7 \*\*\*\* 10 to which said baking is characterized by coming to combine any of ordinary pressure baking, gas pressure baking, hotpress baking, and HIP baking, or them

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention has the static electricity diffusibility used for the drawing equipment using an electron beam, a metering device, and processing equipment, and . and this invention about few nature sintered compact of an alumina and its manufacture approach of magnetic field generating by induced electromotive force relate to the nature sintered compact of an alumina applicable as an electrostatic prevention member used for a semi-conductor manufacturing facility, a record regenerative apparatus, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

From the former, the nature sintered compact of an alumina has the outstanding mechanical property, the rate of volume resistivity of more than 10<sup>12</sup>-ohmcm and insulation is good, and moreover, since a manufacturing cost is also cheap, it is widely used for the electronic parts of drawing equipments, such as a semi-conductor aligner and a liquid crystal aligner, and a computer etc.

[0003]

however, while saying that insulation is good, when this nature sintered compact of an alumina is used for the equipment using an electron beam Since the generated charge is immediately leaked when an ingredient with low rates of volume resistivity, such as a metallic material, is used for . with the problem of changing an electron beam location by are recording of the charge to the nature sintered compact of an alumina, and the equipment using an electron beam Leakage current occurs, and since a disturbance field is produced with generating of the eddy current by induced electromotive force when moving-part material moves the inside of a field to . pan with the problem of changing an electron beam orbit by the disturbance field accompanying it, there is a problem that an electron beam orbit receives a bad influence.

[0004]

. which needs to use the member whose rate of volume resistivity is about 10<sup>0</sup>-10<sup>4</sup>ohmcm in order to solve the above-mentioned problem -- since unloading of the charge charged as it is a rate of volume resistivity of this level comes to be gradually carried out as feeble leakage current and generating of the eddy current by migration of moving-part material is controlled, an electron beam orbit will not be affected

[0005]

For this reason, . for which the member which coated the front face of insulating ceramics, such as a nature sintered compact of an alumina, with the thin conductive layer by plating etc. may be used, however this coating film cause film peeling during processing and use in many cases, and have the problem that coating costs are still higher.

[0006]

for this reason, . asked for the rate of volume resistivity of the whole sintered compact being about 10<sup>0</sup>-10<sup>4</sup>ohmcm -- as a suitable ingredient for the equipment using an electron beam from this point . to which a SiC sintered compact is mentioned -- the rate of volume resistivity of this SiC sintered compact Carrying out only . which can obtain the thing of the range of 10<sup>0</sup>-10<sup>6</sup>-ohmcm by the process Since any sintering temperature of a SiC sintered compact is very high compared with the sintering temperature of the oxide system ceramics and difficult to process it, there is a problem that a manufacturing cost is expensive and that it is not economical.

[0007]

Then, while having the outstanding mechanical property, the nature sintered compact of an alumina with a cheap manufacturing cost is made to contain various conductive grant agents, and the technique to which the

rate of volume resistivity of the nature sintered compact of an alumina itself is reduced is tried.

[0008]

For example, according to the . this gentleman method with the approach of adding a metal as a conductive grant agent, although the rate of volume resistivity can be lowered to be sure, the high mechanical strength and the outstanding precision workability of nature sintered compact original of an alumina will deteriorate remarkably with addition of . with it difficult [ to control to the field of 100-104ohmcm ], and a conductive grant agent.

[0009]

Moreover, since resistivity falls rapidly with a certain addition with the increment in that addition when . with the approach using transition-metals carbide as a conductive grant agent, however this transition-metals carbide are added to an oxide, even if it can obtain the conductive ceramics below 10-1ohmcm, it is difficult to control to the field of 100-104-ohmcm.

[0010]

Moreover, even if it adds such a lot of titanium oxide, . with the method of carrying out 20-50 mass % addition of the titanium oxide, sintering it to an alumina, and in addition to this, decreasing the rate of volume resistivity in 104-108-ohmcm and time Cannot obtain the rate of volume resistivity below 1x104-ohmcm, but addition of still a lot of titanium oxide produces the increment in the porosity by the lack of sintering, and large degradation of a mechanical property is caused. Since . to keep and the impurity contamination from a lot of additives also pose a problem, for the application of the equipment using an electron beam etc., it is unsuitable.

[0011]

. by which the means for reducing the mechanical strength by addition of this titanium oxide and extent of degradation of precision workability is indicated by JP,7-149560,A -- according to this A thing needlelike as titanium oxide to add by things fewer than old which 5-25 mass % extent use is carried out, and are calcinated in an atmospheric-air ambient atmosphere Carrying out only . which can reduce the rate of volume resistivity without reducing the property which was excellent in nature sintered compact original of an alumina To . pan which only the sintered compact of the range whose rate of volume resistivity is 104-108-ohmcm is obtained by this approach, and cannot obtain the sintered compact below 1x104-ohmcm, since such needlelike titanium oxide is needlelike to an expensive top Since connection of titanium oxide increases and it is easy to become a source of crack initiation, it becomes the cause of degrading a mechanical strength.

[0012]

By moreover, the thing which according to the JP,2001-19536,A official report 3-50 volume % extent addition of the spherical titanic-acid ghost is carried out, and is calcinated by reducing atmosphere In order for some added titanium oxide to form a multiple oxide with aluminum with few amounts of oxygen than stoichiometric composition, Although it seems that surely the mechanical strength of a sintered compact improves according to the . this gentleman method which reduces resistivity in 102-108-ohmcm in existence of few titanic-acid ghosts, and can control degradation of the mechanical strength by existence of titanium oxide In order to obtain the rate of volume resistivity of 102-108-ohmcm, it is necessary to add the titanic-acid ghost of a 3 - 50 volume % thing large quantity. By addition of few titanic-acid ghosts . which cannot be said to reduce the rate of volume resistivity -- further, according to the example, in order to obtain the rate of volume resistivity below 1x104-ohmcm Since sintering 30 volume % also needs to add a titanic-acid ghost, and according to addition of a lot of titanic-acid ghosts is insufficient, . to which the porosity of the obtained sintered compact is very high with 2% or more -- with an ingredient with such high porosity In order to adsorb many gases on the front face, when a member is used in a vacuum like the equipment using an electron beam Since the impurity contamination from a lot of additives also becomes . pan which the problem that the degree of vacuum in a container falls produces with a problem, Although unsuitable . this gentleman method and the unsuitable approach of this invention are similar to the application of the equipment using an electron beam etc. in the point that the sintered compact which has an about [ 102ohmcm ] rate of volume resistivity by adding a titanic-acid ghost to an alumina is obtained It is invention from which both completely differ for the reason mentioned later.

[0013]

0.1 to 0.5 mass %, TiC, and/or Ti (CN) 0.2-10 mass % addition for titanium oxide to the alumina of a principal component moreover, by carrying out and calcinating by reducing atmosphere . by which the manufacture approach of obtaining the black alumina of high rigidity is indicated by writers at JP,4-50161,A, and time in the combination currently indicated by JP,4-50161,A Although a black alumina with

the outstanding mechanical property can be obtained since the reduction facilitatory effect by carbon addition is not acquired as shown in the example 3 of a comparison, it turns out that the nature sintered compact of an alumina which has the rate of volume resistivity of 100-104-ohmcm is not obtained.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The technical problem which this invention tends to solve is to obtain the nature sintered compact of an alumina without the impurity contamination by a lot of additives whose rate of volume resistivity is 100-104-ohmcm, without reducing the property which was excellent in the nature sintered compact of an alumina.

[0015]

[Means for Solving the Problem]

In the sintered compact with which this invention 0.1-1.0 mass % Contains a titanate-acid ghost by  $\text{TiO}_2$  conversion, and the remainder consists of an alumina substantially, i.e., this invention, characterized by obtaining the nature sintered compact of an alumina whose rate of volume resistivity is 100-104-ohmcm With the content of very few titanate-acid ghosts 0.1 to 1.0 mass % The nature sintered compact of an alumina which realizes a very low rate of volume resistivity called 100-104-ohmcm, and does not have degradation of the mechanical property which was moreover excellent in nature sintered compact original of an alumina, and does not have the impurity contamination by a lot of additives can be offered.

[0016]

The nature sintered compact of an alumina of this invention by making a titanate-acid ghost contain and calcinating in a non-oxidizing atmosphere or a vacuum, to which the rate of volume resistivity falls -- this titanate-acid ghost by calcinating in a non-oxidizing atmosphere or a vacuum Therefore, when there are few contents of titanium at  $\text{TiO}_2$  conversion than 0.1 mass %, there is little this effectiveness. considered that a part of  $\text{Ti}^{4+}$  is returned to  $\text{Ti}^{3+}$ , and this  $\text{Ti}^{3+}$  can reduce the rate of volume resistivity of the alumina particle itself to the aluminum $^{3+}$  site of an alumina by carrying out permutational dissolution -- For a certain reason, by making a little titanate-acid ghost contain, a more precise sintered compact is obtained and, also in the effectiveness as sintering aid, the mechanical property of a titanate-acid ghost [ to which the rate of volume resistivity becomes high, and ] also improves.

[0017]

moreover, to which decline in the rate of volume resistivity advances efficiently when the nature sintered compact of an alumina of this invention carries out distributed content of the carbon -- this carbon in order to promote the reduction to  $\text{Ti}^{3+}$  of  $\text{Ti}^{4+}$  more. considered to reduce the rate of volume resistivity of a sintered compact more -- for this reason Since the porosity of a sintered compact will increase it by the sintering inhibition if the rate of volume resistivity of a sintered compact has too many, which decreases, however its contents as a carbonaceous content increases, which causes degradation of the mechanical property which the sintered compact consistency and the mechanical strength fell, and was excellent in nature sintered compact original of an alumina -- in order to obtain from this the nature sintered compact of an alumina which are three or more sintered compact consistency 3.75 g/cm, 0.2% or less of apparent porosity, and 300 or more GPa of Young's modulus To \*\* and, can with required a carbonaceous content being below 1.2 mass % in C conversion. with desirable it being 0.8 mass % from inside of total amount, and 0.4 mass % -- here, as a carbonaceous raw material, although the point of the dispersibility to carbon black is desirable, as long as it exists as carbon after baking, such as graphite powder, a pitch, and a resin binder, what kind of thing may be used

[0018]

Moreover, if there are more contents of a titanate-acid ghost at  $\text{TiO}_2$  conversion than 1.0 mass % in the case of the nature sintered compact of an alumina of this invention, to which the rate of volume resistivity of a sintered compact becomes high rapidly, since the carbon added by the titanate-acid ghost which exists superfluously will be consumed, if there are many contents of a titanate-acid ghost more sharply than the amount of dissolution to an alumina although it is not clear about this reason. considered that the reduction to  $\text{Ti}^{3+}$  of  $\text{Ti}^{4+}$  does not fully advance, but resistivity becomes high -- as a result of analyzing the data actually obtained according to an X diffraction, a part of added titanate-acid ghost which has not carried out permutational dissolution to the aluminum $^{3+}$  site of an alumina In invention of JP,2001-19536,A official report with which having formed the  $\text{TiC}$  crystal by the reaction with the carbon which carries out distributed content was admitted The added titanate-acid ghost forms a multiple oxide with an alumina, and if there are few amounts of oxygen of the multiple oxide than chemistry equivalence. carried out if conductivity is shown, the rate of volume resistivity will become higher than 108-ohmcm if the content of

said multiple oxide is still smaller than 3 volume % and semiconductance is not shown so that it is few -- on the other hand In order [ of strong reducing atmosphere ] to twist carbon in the nature sintered compact of an alumina of this invention to carry out distributed content, the added titanitic-acid ghost which is not dissolving to an alumina . which is easy to exist as a TiC crystal rather than it exists as a crystal of a multiple oxide with TiO<sub>2</sub> and an alumina -- here, the multiple oxide with said alumina In . which is aluminum<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> crystal and the non-stoichiometric compound crystal of aluminum<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> except 2 (aluminum, Ti)O<sub>3</sub> in which Ti carried out permutation dissolution to the aluminum<sub>3+</sub> site of an alumina, and the nature sintered compact of an alumina of this invention When [ with few carbonaceous distributed contents ] reducing atmosphere is weak, even if all the added titanitic-acid ghosts form a multiple oxide crystal with an alumina, the existence . which becomes the inside of a total amount, and below 2 volume % . which can say that invention and this invention of a JP,2001-19536,A official report are completely different invention from these things -- further If the crystal of a multiple oxide with more TiO(s)<sub>2</sub> and aluminas than 2 volume % exists in said sintered compact . in which the mechanical property in which the porosity of a sintered compact rose rapidly and alumina original was excellent deteriorates -- the content of a titanitic-acid ghost from these things To . pan with required being 1.0 mass %, from 0.1 mass % among a total amount Among a total amount, the abundance as a crystal of a multiple oxide with . with desirable it being 0.8 mass % from 0.2 mass % therefore TiO<sub>2</sub> which remains, and an alumina needs to be below 2 volume % inevitably, and it is desirable that they are among a total amount and below 0.1 volume %.

[0019]

Moreover, if at least one sort of TiC, TiN, TiCN, ZrC and ZrN, and ZrCN is made to contain in a sintered compact If there are too many . which can control the color tone of a sintered compact by using the property that a sintered compact presents black and adjusting the content, however these contents, since the mechanical property which was excellent in nature sintered compact original of an alumina will deteriorate, As for the content of TiC, TiN, TiCN, ZrC and ZrN, and ZrCN, it is desirable to carry out to the inside of a total amount and below 5 mass %.

[0020]

. which can add at least one sort of sintering acid, such as Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which do not have a bad influence on that property, and SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, below 1 mass % to the whole quantity when still lower porosity is required -- since it is a lot of glass components as this addition is more than 1 mass %, the rate of volume resistivity of the nature sintered compact of an alumina will become high, and will also cause degradation of a mechanical property

[0021]

Moreover, when the nature sintered compact of an alumina of this invention calcinates the mixed powder added to the powder of an alumina so that it might become 0.1 to 1.0 mass % about the powder of titanium oxide and might become below 1.2 mass % by C conversion about a carbon source by TiO<sub>2</sub> conversion, the sintered compact whose rate of volume resistivity with the outstanding mechanical property is 1x100 to 1x10<sup>4</sup>-ohmcm is obtained.

[0022]

As these start raw materials, the purity of 99% or more, and the mean particle diameter of 2.0 micrometers or less, as . with desirable using titanium oxide powder with a mean particle diameter of 2 micrometers or less preferably, and a carbon source, it is preferably desirable, although carbon black, graphite powder, a pitch, an organic resin binder, etc. can be used to use carbon black with a mean particle diameter of 0.1 micrometers or less from the point of dispersibility alumina powder with a mean particle diameter of 1.0 micrometers or less and the mean particle diameter of 5 micrometers or less.

[0023]

Moreover, as a method of fabricating these start raw material fine particles, the usual fabricating methods, such as the usual die press, CIP, and sheet forming, can be used.

[0024]

moreover, . with desirable before sintering of a Plastic solid is completed holding at the temperature of 1000-1200 degrees C for about 1 to 20 hours -- sintering in this temperature requirement, if the gas by the reduction reaction occurs in the temperature requirement where contraction takes place although the alumina sintered compact has not started sintering contraction . to which it prevents and pore becomes easy to remain in a sintered compact, since the reduction reaction accompanied by generating of gas can be completed by heat-treating in the above-mentioned temperature requirement from which sintering contraction and generating of the gas by the reduction reaction do not take place to coincidence there While being able to obtain a more precise sintered compact, the sintered compact which has a low rate of volume resistivity

according to the content of titanium oxide and carbon can be obtained stably.

[0025]

It is desirable to perform sintering in a non-oxidizing atmosphere or a vacuum. As a non-oxidizing atmosphere H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, a carbon heater, Sources of reduction, such as a carbon container The ambient atmosphere which it has, or its combination It can use. . held in sintering temperature of 1500-1800 degrees C in that non-oxidizing atmosphere for about 1 to 10 hours . from which this non-oxidizing quality ambient atmosphere causes dissolution of the titanic-acid ghost component to the inside of an alumina, and the alumina particle itself produces conductivity as a result, if this burning temperature is lower than 1500 degrees C If the rate of volume resistivity of the nature sintered compact of an alumina does not fully fall, but . and burning temperature which cannot obtain a precise sintered compact are 1800 degrees C or more since sintering is still more insufficient since dissolution of the titanic-acid ghost to the inside of an alumina does not fully take place A foaming phenomenon cannot occur by the reaction of the added low-melt point component, or a precise sintered compact cannot be obtained by fault baking of an alumina.

[0026]

When a further more precise sintered compact is required, gas pressure baking, hotpress baking, and HIP baking can be performed.

[0027]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, an example explains the gestalt of operation of this invention.

[0028]

[Example]

(Example 1)

As a start raw material of an example 1, the ZrN powder which is the titanium oxide powder 99.9% of purity and whose mean diameter are 0.5 micrometers, the carbon black which is 20nm of mean diameters and graphite powder, 99.9% of purity, and 0.5 micrometers of mean diameters to 99.99% of purity, and the alumina powder of 0.2 micrometers of mean diameters In addition, ethyl alcohol is used as a solvent with the ball mill made of resin filled up with the resin ball so that it may become the presentation shown in Table 1. . mixed for 8 hours -- this slurry . which carried out CIP shaping of it by the pressure of 1.4 ton/cm<sup>2</sup> after carrying out press forming of the powder which was cracked with the mortar after making it dry, and of which . crack was done with metal mold -- the property of the sintered compact which carried out the temperature up of this Plastic solid in Ar gas, and carried out hotpress baking at pressure 30MPa and the temperature of 1700 degrees C for 1 hour and which was. obtained is shown in Table 1

[0029]

As shown in this table consequently, in the case of the example 1 of this invention, it turns out that the nature sintered compact of an alumina which has a low rate of volume resistivity is obtained, without reducing the mechanical property which was excellent in alumina original.

[0030]

[Table 1]

| No. | 含有量(重量%)                  |                      |     |              | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>( $\Omega$ cm) | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----|---------------------------|----------------------|-----|--------------|----------------------------|------------|---------------------------|---------------|---------------|
|     | Ti<br>TiO <sub>2</sub> 換算 | C<br>供給源             | C換算 | ZrN<br>ZrN換算 |                            |            |                           |               |               |
| 1   | 0.8                       | カ-ボ-ンブラック<br>ゲ-ル-マ-ン | 1.0 | 3.0          | 3.94                       | 0.00       | $5.6 \times 10^4$         | 350           | 440           |

[0031]

(Example 2)

Ti which is the titanium oxide powder 99.5% of purity and whose mean diameter are 1.0 micrometers at 99.9% of purity, and the alumina powder of 0.5 micrometers of mean diameters, the carbon black which is 20nm of mean diameters, an organic resin binder, 99.5% of purity, and 1.0 micrometers of mean diameters as a start raw material of an example 2 (CN) In addition, water is used as a solvent with the alumina pot mill filled up with alumina balls so that it may become the presentation which shows powder in Table 2. . mixed for 24 hours -- after carrying out desiccation granulation of this slurry, carrying out the temperature up of the Plastic solid which was fabricated by hydrostatic-pressure 1.4 ton/cm<sup>2</sup> and which was. acquired in H<sub>2</sub>

gas and performing heat treatment of 5 hours at 1200 degrees C, the property of the sintered compact which was sintered at 1750 degrees C for 4 hours and which was. obtained is shown in Table 2

[0032]

As shown in this table consequently, in the case of the example 2 of this invention, by having performed heat treatment of 5 hours at 1200 degrees C shows that the nature sintered compact of an alumina which has a more precise and low rate of volume resistivity is obtained.

[0033]

[Table 2]

| No. | 含有量(重量%)                  |                     |     |                    | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>(Ωcm)    | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----|---------------------------|---------------------|-----|--------------------|----------------------------|------------|---------------------|---------------|---------------|
|     | Ti<br>TiO <sub>2</sub> 換算 | C                   |     | Ti(CN)<br>Ti(CN)換算 |                            |            |                     |               |               |
|     |                           | 供給源                 | C換算 |                    |                            |            |                     |               |               |
| 2   | 0.7                       | カ-ボン'ラック<br>N'インダ'- | 0.5 | 2.0                | 3.87                       | 0.01       | 4.5×10 <sup>2</sup> | 330           | 400           |

[0034]

(Examples 3-19)

As a start raw material of examples 3-19, to alumina powder with a% [ of purity ] of 99.99, and a mean particle diameter of 0.2 micrometers, at 99.5% or more of purity As the various components whose mean diameters are 0.5 micrometers or less, and a carbon source, so that it may become carbon black of 20nm of mean diameters, graphite powder, a pitch, or the presentation that shows organic BAINDA \*\* in Table 3 In addition, water is used as a solvent with the alumina pot mill filled up with alumina balls. . mixed for 22 hours . which carried out desiccation granulation of this slurry, and was fabricated by hydrostatic-pressure 1.4 ton/cm<sup>2</sup> . sintered for 4 hours on the baking conditions which show this Plastic solid in Table 3 -- about two or more combination again . which performed measurement of a sintered compact consistency, porosity, the rate of volume resistivity, Young's modulus, and flexural strength about the sintered compact which performed heat treatment of 5 hours at 1100 degrees C before full sintering, and which was. obtained -- the result is shown in Table 4

[0035]

As shown in this table consequently, in the case of the example of this invention, it turns out that the nature sintered compact of an alumina which has the rate of volume resistivity of 100-104-ohmcm is obtained, without reducing the mechanical property which was excellent in alumina original.

[0036]

Although the high sintered compact consistency is obtained to it in the case of the examples 3 and 15 of a comparison, in . and the examples 8 and 16 of a comparison that the rate of volume resistivity is not fully falling turns out to be For the sintering inhibition by the carbon added superfluously, the rate of volume resistivity of the sintered compact with which it was obtained in the case of the examples 9 and 12 of a comparison fully falls to . pan which bulging has produced in the sintered compact, and it understands \*\*\*\* [ a rate ].

[0037]

[Table 3]



| No. | 焼成条件                  |             |     | 含有量(重量%)               |                    |         |  |                                 |
|-----|-----------------------|-------------|-----|------------------------|--------------------|---------|--|---------------------------------|
|     | 焼結方法                  | 焼成温度<br>(℃) | 熱処理 | Ti                     | C                  |         | その他  |                                 |
|     |                       |             |     | TiO <sub>2</sub><br>換算 | 供給源                | C<br>換算 | 添加物X   | X<br>換算                         |
| 3*  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1700        | 無   | 0.8                    | —                  | —       | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 4   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1650        | 無   | 0.8                    | グラファイト             | 0.3     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 5   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1650        | 無   | 0.8                    | グラファイト<br>バインダ -   | 0.6     | TiC  | 3.0                             |
| 6   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670        | 無   | 0.8                    | グラファイト<br>バインダ -   | 0.9     | TiC  | 3.0                             |
| 7   | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670        | 無   | 0.8                    | カーボンブラック           | 1.2     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 8*  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1700        | 無   | 0.8                    | カーボンブラック<br>バインダ - | 1.5     | Ti(CN)   | 3.0                             |
| 9*  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1550        | 無   | —                      | カーボンブラック<br>バインダ - | 0.6     | TiC<br>MgO   | 1.0<br>0.2                      |
| 10  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650        | 無   | 0.2                    | カーボンブラック           | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 11  | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650        | 無   | 1.0                    | カーボンブラック           | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 12* | 常圧焼結(H <sub>2</sub> ) | 1650        | 無   | 1.5                    | カーボンブラック           | 0.6     | ZrC  | 1.0                             |
| 13  | 常圧焼結(N <sub>2</sub> ) | 1670        | 有   | 0.2                    | グラファイト             | 0.9     | Zr(CN)   | 3.0                             |
| 14  | 常圧焼結(Ar)              | 1650        | 有   | 0.3                    | グラファイト<br>バインダ -   | 0.6     | TiC<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>SiO <sub>2</sub><br>MgO        | 2.5<br>0.2<br>0.1<br>0.2        |
| 15* | 常圧焼結(Ar)              | 1650        | 有   | 0.5                    | グラファイト<br>バインダ -   | 0.9     | TiC<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>SiO <sub>2</sub><br>CaO | 2.5<br>0.2<br>0.4<br>0.4<br>0.2 |
| 16* | 常圧焼結(真空)              | 1650        | 無   | 0.6                    | カーボンブラック           | 0.9     | Ti(CN)<br>ZrC  | 4.0<br>3.0                      |
| 17  | ホットプレス                | 1620        | 無   | 0.7                    | グラファイト<br>バインダ -   | 0.9     | Ti(CN)   | 1.5                             |
| 18  | ガス圧焼結                 | 1670        | 有   | 0.7                    | バインダ -             | 0.9     | —  | —                               |
| 19  | 常圧焼結<br>+HIP処理        | 1720        | 有   | 0.7                    | カーボンブラック           | 0.9     | —  | —                               |

\*は比較例

[0038]  
[Table 4]

| No.             | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 気孔率<br>(%) | 体積固有抵抗率<br>(Ωcm)  | ヤング率<br>(GPa) | 曲げ強度<br>(MPa) |
|-----------------|----------------------------|------------|-------------------|---------------|---------------|
| 3 <sup>*</sup>  | 3.94                       | 0.00       | $2.1 \times 10^9$ | 390           | 440           |
| 4               | 3.91                       | 0.01       | $8.4 \times 10^4$ | 340           | 410           |
| 5               | 3.89                       | 0.03       | $8.4 \times 10^3$ | 330           | 400           |
| 6               | 3.86                       | 0.08       | $8.9 \times 10^2$ | 330           | 390           |
| 7               | 3.83                       | 0.17       | $5.2 \times 10^0$ | 310           | 380           |
| 8 <sup>*</sup>  | 膨れ有り                       | —          | —                 | —             | —             |
| 9 <sup>*</sup>  | 3.76                       | 0.23       | $8.1 \times 10^9$ | 300           | 300           |
| 10              | 3.88                       | 0.03       | $7.5 \times 10^3$ | 330           | 390           |
| 11              | 3.94                       | 0.12       | $2.3 \times 10^4$ | 330           | 410           |
| 12 <sup>*</sup> | 3.83                       | 0.04       | $6.3 \times 10^8$ | 360           | 380           |
| 13              | 3.87                       | 0.02       | $2.3 \times 10^2$ | 330           | 390           |
| 14              | 3.91                       | 0.00       | $9.3 \times 10^4$ | 340           | 410           |
| 15 <sup>*</sup> | 3.94                       | 0.00       | $1.3 \times 10^8$ | 290           | 280           |
| 16 <sup>*</sup> | 膨れ有り                       | —          | —                 | —             | —             |
| 17              | 3.90                       | 0.00       | $6.3 \times 10^4$ | 350           | 430           |
| 18              | 3.88                       | 0.00       | $9.5 \times 10^3$ | 340           | 390           |
| 19              | 4.00                       | 0.00       | $7.5 \times 10^2$ | 350           | 420           |

<sup>\*</sup>は比較例

[0039]

[Effect of the Invention]

The following effectiveness is done so by this invention.

1. Since Nature Sintered Compact of Alumina of this Invention Has Rate of Volume Resistivity of 100-104-OhmCm, without Reducing Property Which was Excellent in Alumina in Any Way, it Shows Static Electricity Diffusibility and There is Also Little Magnetic Field Generating by Dielectric Electromotive Force.
2. Means according to Rank for Manufacture is Unnecessary, and Can be Manufactured Economically.

---

[Translation done.]